

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 2/24, D21H 17/37	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/42490 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00804 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Februar 1999 (06.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 06 745.3 18. Februar 1998 (18.02.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖNIG, Joachim [DE/DE]; Auf dem Broich 25, D-51519 Odenthal (DE). WENZ, Eckhard [DE/DE]; Suevenstrasse 5, D-50679 Köln (DE). SACKMANN, Günter [DE/DE]; Friedenbergerstrasse 11, D-51379 Leverkusen (DE). ROICK, Thomas [DE/DE]; Willi-Baumeister-Strasse 54, D-51375 Leverkusen (DE). THIELE, Bernd [DE/DE]; Brombeerweg 4, D-51519 Odenthal (DE). KINKEL, Gabriele [DE/DE]; Maria Montessori-Strasse 47, D-40789 Monheim (DE). KILSTRA, Johan [NL/DE]; Morsbroicher Strasse 29, D-51375 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: FINE-PARTICLE POLYMER DISPERSIONS FOR PAPER SIZING (54) Bezeichnung: FEINTEILIGE POLYMERDISPERSIONEN ZUR PAPIERLEIMUNG (57) Abstract The novel aqueous polymer dispersions based on styrol(meth)acrylic acid ester copolymers are obtained by radically initiated emulsion polymerization of (a) 30 to 60 wt. % of at least one optionally substituted styrol; (b) 60 to 30 wt. % of at least one (meth)acrylic acid C ₁ -C ₄ alkyl ester; (c) 0 to 10 wt. % of other ethylinically unsaturated copolymerizable monomers and (d) 10 to 40 wt. % degraded starch with a molar weight M _n = 500 to 10,000, in the presence of a graft-active, water-soluble redox system. Said dispersions are quite suitable for use as paper sizing agents. (57) Zusammenfassung Die neuen wäßrigen Polymerdispersionen auf Basis von Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten sind erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols; (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäure-C ₁ -C ₄ -alkylesters; (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren; (d) 10 bis 40 Gew.-% abgebauter Stärke mit einem Molgewicht M _n = 500 bis 10000, in Gegenwart eines pfropfaktiven, wasserlöslichen Redoxsystems und eignen sich hervorragend als Leimungsmittel für Papier.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MX	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Feinteilige Polymerdispersionen zur Papierleimung

5 Gegenstand der Erfindung sind feinteilige, wäßrige Polymerdispersionen auf Basis von Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Leimungsmittel für Papier, Karton und Pappe.

10 Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen als Leimungsmittel zur Herstellung graphischer Papiere, die für moderne Druckverfahren verwendet werden, da sie sowohl ein gutes Druckbild im Inkjetdruck erzeugen als auch eine gute Toneradhäsion aufweisen, wie sie z.B. für den Einsatz in Laserdruckern oder Kopiergeräten gefordert ist.

15 Leimungsmittel für Papier auf Basis von Styrol/Acrylester-Dispersionen sind bekannt.

20 So beschreibt die japanische Anmeldung JP 58/115196 wäßrige Dispersionen auf Basis von Styrol/Acrylester-Copolymerisaten, gepfropft auf wasserlösliche hochmolekulare Polyhydroxyverbindungen u.a. Stärke, als Papierverfestiger mit Leimungseffekt. Diese Pfcopolymerisate werden erhalten, indem man Styrol und einen Acrylester wie n-Butylacrylat in Gegenwart einer wäßrigen Lösung von Stärke unter Bildung einer wäßrigen Dispersion polymerisiert. Stärke wird bei dem beschriebenen Verfahren in hochmolekularer Form eingesetzt und vor der Polymerisation nicht weiter abgebaut. Die verwendeten Starter wie Kaliumperoxodisulfat, 25 Ammoniumperoxodisulfat oder 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid besitzen zudem eine unbefriedigende Pfcaktivität, so daß nur grobteilige Dispersionen mit niedriger Pfcfausbeute gewonnen werden, die zwar zur Erhöhung der Festigkeit verwendet werden können, deren Leimungswirkung jedoch unbefriedigend ist. Besonders fällt die Leimungswirkung dieser Produkte ab auf Papieren, die mit 30 Alkyldiketen (AKD) oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) in der Masse vorgeleimt sind, wie sie üblicherweise zur Herstellung graphischer Papiere verwendet

werden, sowie bei sauren Tinten, wie sie z.B. im Hercules Sizing Test zur Prüfung der Leimungswirkung eingesetzt werden.

5 In den europäischen Patentanmeldungen EP-A 257 412 und EP-A 276 770 sind Pffropfcopolymerisate von Acrylnitril und Acrylsäureestern auf Stärke beansprucht, die ebenfalls in Form feinteiliger wäßriger Dispersionen zur Papierleimung eingesetzt werden.

10 Bekannt sind weiterhin feinteilige Leimungsmitteldispersionen die durch Emulsionspolymerisation von Monomeren wie z.B. Acrylnitril, Butylacrylat oder Styrol in Gegenwart von Sulfonsäuregruppen enthaltenden polymeren anionischen Emulgatoren erhalten werden (vgl. EP-A 331 066 und EP-A 400 410).

15 Diese, aus dem Stand der Technik bekannten Dispersionen zeigen besonders auf neutralen und kreidehaltigen Papieren ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften. Allerdings sind sie gegenüber zwei- und dreiwertigen Kationen wie z.B. Ca^{2+} oder Al^{3+} von geringer Stabilität. Dies kann unter ungünstigen Praxisbedingungen zu Ausfällungen in der Leimpresse und damit zu einer Beeinträchtigung ihrer Leimungswirkung führen.

20 Es wurden nun feinteilige Polymerdispersionen von Stärke-Pffropfcopolymerisaten auf Basis von Styrol/(Meth)acrylsäureestern mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften gefunden.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsionscopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß man

als ethylenisch ungesättigte Monomere

30

- (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäure-C₁-C₄-alkylesters,
- 5 (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren,

als Stärke (d) 10 bis 40 Gew.-% abgebaute Stärke mit einem Molgewicht $M_n = 500$ bis 10 000, wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) 100 % beträgt,

10

und als Radikalstarter für die radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation ein pfropfaktives, wasserlösliches Redoxsystem einsetzt.

Als Monomere der Gruppe (a) geeignet sind Styrol sowie substituierte Styrole wie
15 α -Methylstyrol oder Vinyltoluol oder Mischungen daraus.

Als Monomere der Gruppe (b) kommen Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, Methacrylsäure-C₁-C₄-alkylester oder deren Gemische in Frage, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl- oder 2-Butylacrylat sowie die entsprechenden Butylmethacrylate, weiter-
20 hin Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat oder Propylmethacrylat. Bevorzugt ist eine Mischung aus mindestens zwei isomeren Butylacrylaten, wobei das Mischungsverhältnis 10:90 bis 90:10 betragen kann. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat sowie Mischungen aus n-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

25

Als Monomere der Gruppe (c) kommen weitere ethylenisch ungesättigte Monomere in Frage wie Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat sowie weitere Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit Alkoholen, die mehr als vier C-Atome aufweisen, weiterhin Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Vinylacetat oder auch
30 anionische Comonomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure. Besonders bevorzugt als Monomere der Gruppe (c) sind Acrylsäure und Styrolsulfonsäure.

Die Gew.-% an Komponenten (a) bis (d) beziehen sich auf den Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion, d.h. die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a) bis (d).

- 5 Als Stärke kommen native Stärken wie Kartoffel-, Weizen-, Mais, Reis- oder Tapiokastärke in Betracht, wobei Kartoffelstärke bevorzugt ist. Bevorzugt werden Stärketypen mit einem hohen Gehalt an Amylopektin von 80 % und höher eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Kartoffelstärke mit einem Amylopektingehalt >95 %.
- 10 Ebenso können chemisch modifizierte Stärken wie Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylstärken eingesetzt werden oder auch Stärken, die anionische Gruppen enthalten wie z.B. Phosphatstärke, oder auch kationisierte Stärken, die quaternäre Ammoniumgruppen enthalten, wobei ein Substitutionsgrad $DS = 0,01-0,2$ bevorzugt ist. Der Substitutionsgrad DS gibt dabei die Zahl der kationischen Gruppen an, die
- 15 durchschnittlich pro Glucoseeinheit in der Stärke enthalten sind. Besonders bevorzugt sind amphotere Stärken, die sowohl quaternäre Ammoniumgruppen als auch anionische Gruppen wie Carboxylat und/oder Phosphatgruppen enthalten und die gegebenenfalls auch chemisch modifiziert sein können, z.B. hydroxyalkyliert oder alkylverestert.
- 20 Die erfindungsgemäß einzusetzende Stärke (d) wird erhalten, indem man die genannten Stärketypen einem oxidativen, thermischen, sauren oder enzymatischen Abbau unterwirft. Bevorzugt ist ein oxidativer Abbau der Stärke. Zum Abbau geeignet sind Oxidationsmittel wie Hypochlorit, Peroxodisulfat oder Wasserstoffperoxid oder auch Kombinationen davon, die bevorzugt nacheinander eingesetzt wer-
- 25 den, um das gewünschte Molgewicht der Stärke einzustellen. Besonders bevorzugt ist ein Stärkeabbau mit Hypochlorit, wie er üblicherweise zur Verbesserung der Löseeigenschaften der Stärke durchgeführt wird, und ein weiterer Abbau z.B. mit Wasserstoffperoxid, der z.B. kurz vor der nachfolgenden Pfropfcopolymerisation
- 30 durchgeführt werden kann. In diesem Fall wird Wasserstoffperoxid (ber. als 100 %) in Konzentrationen von 0,3 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf eingesetzte Stärke verwen-

det. Die Menge an Wasserstoffperoxid richtet sich danach, bis zu welchem Molgewicht die Stärke abgebaut werden soll.

5 Bevorzugt weisen die so abgebauten Stärken (d) ein mittleres Molgewicht M_n von 500 bis 10000 auf, wodurch einerseits eine gute Dispergierung der Emulsionspolymerisate gewährleistet und andererseits eine vorzeitige Vernetzung und Ausfällung des Polymerisationsansatzes vermieden wird. Das mittlere Molgewicht der abgebauten Stärke kann nach bekannten Methoden leicht über gelchromatographische Analyseverfahren nach Kalibrierung z.B. mit Dextranstandards ermittelt werden. Zur Charakterisierung geeignet sind auch viskosimetrische Verfahren, wie sie z.B. beschrieben sind in „Methods in Carbohydrate Chemistry“; Volume IV, Academic Press New York and Frankfurt, 1964, S.127“. Die so ermittelte Intrinsic Viskosität beträgt bevorzugt 0,05 bis 0,12 dl/g.

15 Die Polymerisation wird in der Regel so durchgeführt, daß zu der wäßrigen Lösung der abgebauten Stärke sowohl die Monomeren, entweder einzeln oder als Mischung, zugesetzt werden als auch der zur Initiierung der Polymerisation geeignete Radikalarstarter.

20 Zur Erhöhung der Dispergierwirkung können dem Polymerisationsansatz anionische oder nichtionische niedermolekulare Emulgatoren wie Natriumalkylsulfonat, Natriumdodecylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Sulfobernsteinsäureester, Fettalkoholpolyglykoether, Alkylarylpolyglykoether usw. zugesetzt werden, die jedoch in der Regel die Leimungswirkung verschlechtern und meist zu einer unerwünschten Schaumbildung neigen. Bevorzugt wird die Polymerisation deshalb emulgatorfrei
25 durchgeführt.

Geeignet sind jedoch polymere anionische Emulgatoren, die Sulfonsäuregruppen enthalten, z.B. auf Basis von Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten oder von sternförmig verzweigten Oligourethanen, wie sie z.B. in den europäischen Patentanmeldungen EP-A 331 066 und EP-A 400 410 beschrieben sind.
30

Die Polymerisation wird üblicherweise unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt, bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre z.B. unter Stickstoff. Während der Polymerisation ist auf gute Durchmischung mit Hilfe eines geeigneten Rührers zu achten.

5

Die Polymerisation kann sowohl im Zulaufverfahren als auch nach einem batch-Verfahren bei Temperaturen zwischen 30 und 100°C, bevorzugt zwischen 70 und 95°C durchgeführt werden. Temperaturen über 100°C sind möglich, wenn man in einem Druckreaktor unter Überdruck arbeitet. Möglich ist auch eine kontinuierliche Polymerisation in einer Rührkessel-Kaskade oder einem Strömungsrohr.

10

Im Zulaufverfahren, das zur Gewinnung einer feinteiligen Dispersion bevorzugt ist, werden die Monomeren sowie der Radikalstarter in einem Rührwerkskessel gleichmäßig der Stärkelösung zudosiert. Um besondere Effekte zu erzielen, kann auch eine ungleichmäßige oder gestaffelte Zugabe einzelner Komponenten erfolgen. Die Reaktionszeiten liegen zwischen 0,5 und 10 Stunden, bevorzugt zwischen 0,75 und 4 Stunden.

15

Zur Initiierung der Polymerisation sind pfropfaktive wasserlösliche Redoxsysteme geeignet. Konventionelle wasserlösliche Starter wie Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid usw., gegebenenfalls in Gegenwart konventioneller Reduktionsmittel wie Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure sowie das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure usw. sind zwar zur Polymerisation geeignet, führen aber zu grobteiligen Dispersionen, die nur einen unzureichenden Ppropfgrad aufweisen und in ihrer Leimungswirkung unbefriedigend bleiben. Weniger geeignet sind weiterhin öllösliche und nur wenig wasserlösliche organische Peroxide oder Azo-Initiatoren als Radikalstarter, da sie nur instabile Dispersionen mit hohen Koagulatanteilen liefern, die für den gewünschten Einsatzzweck unbrauchbar sind.

20

25

30

Als wasserlösliche Startersysteme mit hoher Pfropfaktivität geeignet sind Redoxsysteme aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallionen wie Cer-, Mangan- oder Eisen(II)salze, wie sie z.B. in Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie 4.Auflage, Band E20, S. 2168“ beschrieben sind. Besonders geeignet ist das Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid und einem Eisen(II)-salz wie Eisen(II)sulfat, das feinteilige Dispersionen mit hoher Pfropfausbeute liefert. Als Pfropfausbeute wird der Anteil des Polymeren verstanden, der nach Abschluß der Polymerisation chemisch an die Stärke gekoppelt ist. Die Pfropfausbeute sollte zur Erzielung feinteiliger und gut wirksamer Dispersionen möglichst hoch sein.

10

Die Polymerisation wird üblicherweise so gefahren, daß das Schwermetallsalz des Redoxsystems wie z.B. das Eisen(II)salz dem Ansatz bereits vor der Polymerisation zugesetzt wird, während Wasserstoffperoxid gleichzeitig mit den Monomeren, aber getrennt zudosiert wird. Eisen(II)salz wird üblicherweise in Konzentrationen von 10 - 200 mg/l Fe^{++} -Ion bezogen auf die gesamte Dispersion eingesetzt, wobei auch höhere und niedrigere Konzentrationen möglich sind. Wasserstoffperoxid (ber. als 100 %) wird in Konzentrationen von 0,2 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf Monomer zugesetzt. Diese Menge ist zusätzlich zu der Menge an Wasserstoffperoxid zu rechnen, die zum Stärkeabbau verwendet wird.

20

Zusätzlich können die oben genannten konventionellen Starter mit verwendet werden. Vorteile bietet besonders die Zugabe weiterer Reduktionsmittel, die bevorzugt mit dem Eisensalz vor der Polymerisation vorgelegt werden. Als Reduktionsmittel kommen z.B. Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure sowie das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure in Frage.

25

Das Molgewicht des aufgepfropften Polymeren kann zusätzlich eingestellt werden durch die Mitverwendung von Kettenüberträgern oder Reglern wie z.B. n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, n-Butylmercaptan, t-Butylmercaptan usw.

30

Polymerisationen mit dem Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallionen ergeben feinteilige Dispersionen mit guter Leimungswirkung. Die Polymerisation kommt jedoch bei Umsätzen von z.B. 95 bis 98 % bez. auf eingesetztes Monomer meist zum Erliegen, so daß relativ hohe Restmonomergehalte verbleiben, die eine aufwendige Entmonomerisierung z.B. durch Destillation und Entgasung im Vakuum erfordern.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Polymerisation bis zu sehr hohen Umsätzen und bis zu sehr niedrigen Restmonomergehalten weitergeführt werden kann, wenn man anschließend an die Polymerisation mit dem wasserlöslichen Redoxsystem einen öllöslichen, in Wasser schwerlöslichen Radikalstarter zur Nachaktivierung zusetzt und die Polymerisation damit zu Ende führt.

Als öllösliche, in Wasser schwerlösliche Radikalstarter kommen z.B. übliche organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder Bis-cyclohexylperoxidcarbonat in Frage.

In diesem Fall polymerisiert man zunächst z.B. mit Wasserstoffperoxid und Eisen(II)sulfat mit hoher Pfropfausbeute bis zu einem Umsatz von ca 95 bis 98 % bez. auf eingesetztes Monomer und gibt anschließend zur Nachaktivierung z.B. ein öllösliches, in Wasser schwerlösliches organisches Peroxid zu, wobei ein Umsatz >99,8 % und ein Restmonomer-gehalt <100 ppm erreicht und auf eine Entmonomerisierung verzichtet werden kann.

In Wasser schwerlöslich soll hier bedeuten, daß weniger als 1 % des organischen Peroxids in Wasser bei Raumtemperatur vollständig löslich sind.

Bei Polymerisationsverfahren ohne Nachaktivierung ist der Restmonomergehalt so hoch, daß eine nachträgliche Entmonomerisierung z.B. durch eine Wasserdampfdestillation oder durch Einleiten eines Gasstromes erforderlich ist, um den Restmonomergehalt unter geforderte Grenzwerte zu halten und eine Geruchsbelästigung in

der Anwendung zu vermeiden. Die Pfropfreaktion mit einem wasserlöslichen Redoxsystem wie z.B. Wasserstoffperoxid und Eisen(II)sulfat sowie die anschließende Nachaktivierung mit einem in Wasser schwerlöslichen organischen Peroxid wie t-Butylhydroperoxid ist deshalb besonders bevorzugt. Ohne die Qualität der Disper-
5 sion negativ zu beeinflussen, können so Restmonomergehalte <100 mg/kg erhalten werden, so daß auf eine aufwendige Entmonomerisierung verzichtet werden kann.

Die Polymerisation wird bei pH-Werten von 2,5 bis 9, vorzugsweise im schwach sauren Bereich bei pH-Werten von 3 bis 5,5 durchgeführt. Der pH-Wert kann vor
10 oder während der Polymerisation mit üblichen Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure oder auch mit Basen wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Ammoniumcarbonat usw. auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Bevorzugt ist eine Einstellung des pH-Wertes auf 5 bis 7 anschließend an die Polymerisation mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak.

15 Die Konzentration der erfindungsgemäßen Dispersionen liegt zwischen 10 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 18 und 30 Gew.-%. Die Viskosität einer 25 %igen Dispersion liegt zwischen 3 und 30 mPas.

20 Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen eine sehr niedrige Teilchengröße unter 100 nm, vorzugsweise 50 bis 90 nm auf. Die Teilchengröße kann bestimmt werden z.B. durch Laserkorrelationsspektroskopie oder durch Trübungsmessung. Bei der Trübungsmessung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen weisen diese bei einer Verdünnung auf einem Wirkstoffgehalt von 2,5 % (1:10) eine Extinktion zwi-
25 schen 0,25 und 1,2 auf, gemessen in einer 1 cm Küvette bei 660 nm.

Zur Erhöhung der Lagerstabilität ist es vorteilhaft, die im Redoxsystem verwendeten Schwermetallionen anschließend an die Polymerisation durch Komplexbildner zu binden, wozu Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessig-
30 säure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Polyasparaginsäure, Iminodibernsteinsäure, Citronensäure bzw. ihre Salze geeignet sind. Die Einsatzmenge der Komplexbildner

richtet sich dabei nach der Menge an eingesetztem Schwermetallsalz. Üblicherweise werden die Komplexbildner in Konzentrationen von 1 bis 10 mol, bevorzugt in Konzentrationen von 1,1 bis 5 mol pro mol Schwermetallion eingesetzt.

- 5 Bei den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen handelt es sich um Oberflächenleimungsmitteln mit schwach anionischem, amphoterem oder kationischem Ladungscharakter und geringer Neigung zur Schaumbildung, die ein breites Anwendungsspektrum besitzen. Sie sind geeignet zur Oberflächenleimung aller in der Praxis hergestellten Papierqualitäten, z.B. von alaunhaltigen, alaunfreien, mit Kaolin oder
- 10 Kreide gefüllten sowie Holzschliff oder Altpapier enthaltende Rohpapiere, die sowohl sauer als auch neutral oder alkalisch hergestellt sein können und die ungeleimt oder auch in der Papiermasse z.B. mit Alkylketendimer oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid vorgeleimt sein können. Insbesondere diejenigen erfindungsgemäßen Polymerdispersionen, die als Monomerkomponenten eine Mischung aus mindestens
- 15 zwei isomeren (Meth)acrylsäure(C_1-C_4)estern enthalten zeichnen sich durch eine hervorragende Leimungswirkung auf in der Masse vorgeleimten Papieren sowie einen deutlich verbesserten Leimungseffekt gegenüber sauren Tinten aus.

- Die erfindungsgemäßen Dispersionen können mit allen bei der Oberflächenleimung
- 20 gebräuchlichen Verfahrensmethoden verarbeitet und in der Leimpresenflotte auf die Oberfläche von Papier aufgetragen werden. Üblich ist der Einsatz in wäßriger Lösung zusammen mit 5 bis 20 Gew.-% Stärke sowie gegebenenfalls Pigmenten und optischem Aufheller in der Leimpresse oder in modernen Auftragsaggregaten wie
- 25 Filmpresse, Speedsizer oder Gate-roll. Die Menge an Leimungsmittel in der Flotte richtet sich nach dem gewünschten Leimungsgrad der auszurüstenden Papiere. Üblicherweise liegt die Konzentration der erfindungsgemäßen Dispersionen in der Flotte zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-% Festsubstanz, bevorzugt zwischen 0,2 und 1,0 Gew.-%. Die auf das Papier aufgebrachte Menge wird durch die Naßaufnahme der
- 30 gegebenenfalls vorgeleimten Papiere bestimmt. Als Naßaufnahme ist die Menge an Leimpresenflotte zu verstehen, die bezogen auf den trockenen Faserstoff, von diesem aufgenommen werden kann und die u.a. durch die Vorleimung in der

Papiermasse beeinflusst werden kann. In Abhängigkeit von der Naßaufnahme liegt die Menge des vom Papier aufgenommenen Leimungsmittels bei 0,03 bis 1,2 Gew.-% Festsubstanz bez. auf trockenem Faserstoff, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,8 Gew.-%.

5

Zusätzlich können die Leimpresenflotten feinteilige Pigmente zur Verbesserung der Bedruckbarkeit enthalten wie z.B. Kreide, gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin, Titandioxid, Bariumsulfat oder Gips. Üblich beim Einsatz auf graphischen Papieren ist weiterhin der Zusatz von optischen Aufhellern zur Erhöhung des Weißgrades, gegebenenfalls unter Zusatz von Carriern wie z.B. Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon. Besonders vorteilhaft ist die gute Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Dispersionen mit optischen Aufhellern, so daß Papiere mit hohem Weißgrad erhalten werden können. Überraschenderweise können auch Dis-

10

15

Dispersionen mit amphoterem und kationischem Ladungscharakter zusammen mit optischen Aufhellern eingesetzt werden, ohne daß im Gegensatz zu üblichen kationischen Leimungsmitteln Ausfällungen auftreten bzw. ein Abfall des Weißgrades beobachtet wird.

Ebenso besonders vorteilhaft ist die Unempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Dispersionen gegen Zusatz von Elektrolyten wie Na, Ca oder Al-Ionen, die in vielen Fällen z.B. durch Migration aus dem zu verarbeitenden Rohpapier in der Leimpresenflotte enthalten sein können oder auch gezielt zur Erhöhung der Leitfähigkeit zugesetzt werden.

20

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Leimungsmitteldispersionen zur Herstellung graphischer Papiere, die für alle üblichen modernen Druckverfahren verwendet werden. Beim Inkjetdruck sind z.B. eine hohe Tintenadsorptionsfähigkeit und eine schnelle Trocknung ohne Durchschlagen gefordert mit gleichzeitig gutem Ink hold-out, Erhalt einer hohen Farbdichte und einer hohen Auflösung sowie einer guten Wisch- und Wasserfestigkeit. Im Farbdruck ist eine hohe Kantenschärfe gefordert, wobei die einzelnen Farbtinten nicht ineinander verlaufen dürfen und eine

25

30

hohe Farbstärke, Brillanz und Lichteinheit aufweisen sollen. Diese Anforderungen können durch die erfindungsgemäßen Dispersionen in hervorragender Weise erfüllt werden. Dispersionen mit amphoterem oder kationischem Ladungscharakter zeigen besondere Vorteile in der Wasserechtheit des Inkjetdrucks durch eine bessere Fixierung des Inkjetfarbstoffes.

Für den Einsatz der mit den erfindungsgemäßen Dispersionen ausgerüsteten Papieren bei elektrophotographischen Druckverfahren wie in Laserdruckern und Kopiergeräten ist gleichzeitig eine gute Toneradhäsion gefordert, d.h. der Toner muß mit hoher Wischfestigkeit auf dem Papier haften. Auch diese Forderung kann durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen auf z.B. mit Alkyldiketen vorgeleimten Papieren in hervorragender Weise erfüllt werden.

Herstellungsbeispiele:**Beispiel 1**

- 5 In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfect-
amyl® A 4692 der Fa. Avebe) in 985 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwär-
men auf 86°C. Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen Eisen(II)-
sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und rührt 15
10 min bei 86°C.

Nach 15 Minuten dosiert man gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosierge-
schwindigkeit innerhalb 90 min bei 86°C die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 15 1) eine Mischung aus 160,6 g Styrol, 80,3 g n-Butylacrylat und 80,3 g tert-
Butylacrylat
- 2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

- 20 Nach Beendigung der Dosierung rührt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt
dann zur Nachaktivierung 2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei
86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab, gibt 10 g einer 10 %igen Lösung von Ethy-
lendiamintetraessigsäure als Tetranatriumsalz zu und stellt mit 13 g einer 10 %igen
Natronlauge einen pH-Wert von 6,5 ein.

25

Man filtriert über ein 100 µm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit
einem Feststoffgehalt von 25,0 %.

- 30 Die feinteilige Dispersion weist einen Restmonomergehalt von 80 mg/kg Styrol, 90
mg/kg n-Butylacrylat sowie 50 mg/kg t-Butylacrylat auf.

Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion: $E = 0,63$ (660 nm, 1 cm Küvette)

mittlere Teilchengröße 74,5 nm (bestimmt durch Laserkorrelationsspektroskopie)

5 Beispiel 2

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler dispergiert man unter Rühren 67,0 g einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692) in 536 g entionisiertem Wasser. Man löst die Stärke durch Erhitzen auf 85°C und gibt hintereinander
10 20,0 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,72 mMol) und 4,0 g 35 %iges Wasserstoffperoxid zu. Nach 15 Minuten ist der Stärkeabbau beendet. Man beginnt nun bei 85°C mit dem getrennten Zulauf der Monomere und des Initiators innerhalb von 90 min.

15 Lösung 1: 86,6 g Styrol, 43,3 g n-Butylacrylat, 43,3 g t-Butylacrylat

Lösung 2: 4,3 g Wasserstoffperoxid (35 %ig) und 127 g Wasser

10 min nach Beendigung der Dosierung werden noch 0,7 g t-Butylhydroperoxid zur
20 Nachaktivierung zugesetzt und 60 min nachgerührt.

Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein 100µ-Tuch filtriert und mit Natronlauge (20 %ig) auf pH 6 gestellt.

Man erhält eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,9 % und einem Trübungswert von $E = 0,380$ (1:10 verdünnt, 660 nm). Die mittlere Teil-
25 chengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 62 nm.

Beispiel 3

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke
30 (Perfectamyl® A 4692 der Fa.Avebe) in 1005 g entionisiertem Wasser und löst durch

Erwärmen auf 86°C. Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und rührt 15 min bei 86°C.

5 Nach 15 Minuten ist der Stärkeabbau beendet. Man dosiert gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb 90 min bei 86°C die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

1) eine Mischung aus 167 g Styrol, 68,5 g n-Butylacrylat und 68,5 g tert-Butyl-
10 acrylat sowie 17,1 g Acrylsäure

2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

Nach Beendigung der Dosierung rührt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt
15 dann zur Nachaktivierung 1,2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab und stellt mit Ammoniak einen pH-Wert von 6,5 ein.

Man filtriert über ein 100 µm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit
20 einem Feststoffgehalt von 24,7 %.

Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion: $E = 0,93$, (660 nm, 1 cm
Küvette)

mittlere Teilchengröße 78,6 nm (bestimmt durch Laserkorrelationsspektroskopie):

25

Beispiel 4

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung
dispergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke
30 (Perfectamyl® A 4692 der Fa.Avebe) in 985 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 86°C. Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen

Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und rührt 15 min bei 86°C.

5 Nach 15 Minuten dosiert man gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb 90 min bei 86°C die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 1) eine Mischung aus 171,3 g Styrol, 85,6 g n-Butylacrylat und 64,2 g tert-Butylacrylat
- 10 2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

Nach Beendigung der Dosierung rührt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt dann zur Nachaktivierung 1,2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab und stellt mit Ammoniak einen pH-Wert
15 von 6,5 ein.

Man filtriert über ein 100 µm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,9 %.

20 Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion: $E = 0,69$ (660 nm, 1 cm Küvette).
mittlere Teilchengröße 74,7 nm (bestimmt durch Laserkorrelationsspektroskopie)

Beispiel 5

25

Beispiel 1 wird wiederholt unter Einsatz nur eines Butylacrylates bei der Pfpfco-polymerisation:

30 In einem 2 l-Planschiffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 124,5 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa. Avebe) in 985 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 86°C.

Nacheinander gibt man 42,7 g (1,54 mMol) einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu und rührt 15 min bei 86°C.

5 Nach 15 Minuten dosiert man gleichzeitig und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

1) eine Mischung aus 160,6 g Styrol und 160,6 g n-Butylacrylat

2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

10

Nach Beendigung der Dosierung rührt man weitere 15 min bei 86°C nach und gibt dann zur Nachaktivierung 2 g t-Butylhydroperoxid zu. Nach weiteren 60 min bei 86°C kühlt man auf Raumtemperatur ab, gibt 10 g einer 10 %igen Lösung von Ethylendiamintetraessigsäure als Tetranatriumsalz zu und stellt mit 13 g einer 10 %igen Natronlauge einen pH-Wert von 6,5 ein.

15

Man filtriert über ein 100 µm Filtertuch und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,9 %.

20 Trübungswert einer auf 2,5% verdünnten Dispersion: $E = 0,57$ (660 nm, 1 cm Küvette)
mittlere Teilchengröße 65,8 nm (bestimmt durch LKS)

Beispiel 6 Nachaktivierung mit H_2O_2

25

Beispiel 2 wird wiederholt, wobei man jedoch zur Nachaktivierung 0,6 g Wasserstoffperoxid verwendet.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit akzeptablen Leimungswerten (Tabelle 1).

30

Die Dispersion enthält jedoch hohe Restmonomeranteile von 1675 mg/kg Styrol, 960 mg/kg n-Butylacrylat sowie 980 mg/kg t-Butylacrylat.

Beispiel 7

Beispiel 4 wird wiederholt unter Verwendung von 171,3 g Styrol und 149,8 g
5 n-Butylacrylat.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,8 % und
einem Trübungswert $E = 0,97$ (1:10 verdünnt, 660 nm, 1 cm Küvette).

Beispiel 8

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter
Stickstoff 109,5 g oxidativ abgebaute, kationisierte Kartoffelstärke (Amylofax® 15,
Fa. Avebe) in 1056,5 g vollentsalztem Wasser und löst die Stärke unter Rühren durch
15 Erwärmen auf 86° C. Nacheinander werden 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlö-
sung und 105,1 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben, anschließend
rührt man für 15 min bei 86° C nach.

Danach dosiert man parallel und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von
20 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 1) Monomermischung aus 167,0 g Styrol, 83,5 g n-Butylacrylat und 83,5 g t-
Butylacrylat
- 25 2) 97,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Nach Ende der Dosierung wird 15 min bei 86° C nachgerührt und anschließend durch
Zugabe von 2 g t-Butylhydroperoxid nachaktiviert. Nach weiteren 60 min Nachrühr-
zeit bei 86° C wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 9,9 g einer
30 10%igen Lösung von Ethylendiamintetraacetat (als Tetranatriumsalz) versetzt und
mit 16 g einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

Man filtriert über einen Polyamid-Filter mit Maschenweite 100 µm und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,6%. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,805 (660 nm, 1 cm-Küvette).

5

Beispiel 9

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 109,2 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692, Fa. Avebe) in 1062 g vollentsalztem Wasser und löst die Stärke unter Rühren durch
10 Erwärmen auf 86° C. Nacheinander werden 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung und 71,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben, anschließend rührt man für 15 min bei 86° C nach.

15 Danach dosiert man parallel und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

1) Monomermischung aus 145,6 g Styrol, 102,8 g n-Butylacrylat und 85,6 g Methylmethacrylat

20

2) 97,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Nach Ende der Dosierung wird 15 min bei 86° C nachgerührt und anschließend durch Zugabe von 2 g t-Butylhydroperoxid nachaktiviert. Nach weiteren 60 min Nachrühr-
25 zeit bei 86° C wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 g einer 10%igen Lösung von Ethylendiamintetraacetat (als Tetranatriumsalz) versetzt und mit 11,3 g einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

Man filtriert über einen Polyamid-Filter mit Maschenweite 100 µm und erhält eine
30 feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,0 %. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,884 (660 nm, 1 cm-Küvette).

Beispiel 10

5 In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 100,2 g oxidativ abgebaute, kationisierte Kartoffelstärke (Amylofax® 15, Fa. Avebe) in 926 g vollentsalztem Wasser und löst die Stärke unter Rühren durch Erwärmen auf 86°C. Nacheinander werden 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung und 67,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben, anschließend rührt man für 15 min bei 86° C nach.

10

Danach dosiert man parallel und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 90 min die folgenden zwei Dosierlösungen zu:

- 15 1) Monomermischung aus 168,75 g Styrol, 78,75 g n-Butylacrylat und 45,0 g Methylmethacrylat
- 2) 85,3 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

20

Nach Ende der Dosierung wird der Reaktionsansatz mit 350 g vollentsalztem Wasser versetzt und danach 15 min bei 70° C nachgerührt. Anschließend wird durch Zugabe von 2 g t-Butylhydroperoxid nachaktiviert. Nach weiteren 60 min Nachrührzeit bei 70° C wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 g einer 10%igen Lösung von Ethylendiamintetraacetat (als Tetranatriumsalz) versetzt und mit 12 g einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

25

Man filtriert über einen Polyamid-Filter mit Maschenweite 100 µm und erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 19,8%. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,900 (660 nm, 1 cm-Küvette).

Anwendungsbeispiele:

Die Oberflächenausrüstung verschiedener Prüfpapiere mit den erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgte auf einer Laborleimpresse der Firma Mathis, Zürich, Type HF.

5 Als Leimungsflotte diente eine Lösung aus 5 Gew.-Teilen oxidierte Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692) sowie 0,8 bis 1,8 Teile der erfindungsgemäßen Dispersionen aus Beispiel 1-10, aufgefüllt mit Wasser auf 100 Teile.

Die Leimungswirkung der erfindungsgemäßen Leimungsmittel wurde auf folgenden

10 Papieren geprüft:

Papier a) mit AKD-vorgeleimtes Streichrohpapier, flächenbezogene Masse 80 g/m², Naßaufnahme 72%.

15 Papier b) ungeleimtes füllstoffhaltiges Rohpapier, flächenbezogene Masse 80 g/m², Naßaufnahme 80%.

Papier c) ungeleimtes clay- und kreidehaltiges Papier, flächenbezogene Masse 80 g/m², Naßaufnahme 70%.

20 Die Trocknung der oberflächengeleimten Papiere erfolgte auf einem Trockenzylinder innerhalb einer Minute bei ca 100°C. Vor der Leimungsprüfung wurden die Papiere 2 Stunden bei Raumtemperatur klimatisiert.

25 Zur Beurteilung des Leimungsgrades der oberflächengeleimten Papiere wurden die Cobb-Werte nach DIN 53122 bestimmt. Als Cobb-Wert definiert ist die Wasseraufnahme eines Papierblattes innerhalb 60 sec Benetzungszeit, angegeben in g/m². Je niedriger der Cobb-Wert, desto besser ist der Leimungsgrad der ausgerüsteten Papiere.

30

Bestimmt wurde weiter die Zeit bis zum Tintendurchschlag im Hercules Sizing Test (Prüfmethode nach Tappi T 530 pm-89). Je länger die Zeit bis zum Tintendurchschlag, desto günstiger ist der Leimungsgrad der ausgerüsteten Papiere.

- 5 Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt:

Vergleichsbeispiel 1 (nicht erfindungsgemäß): Peroxodisulfat als Starter

- 10 Beispiel 2 wird wiederholt, wobei jedoch Kaliumperoxodisulfat anstelle von Wasserstoffperoxid verwendet wird.

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler dispergiert man 67,0 g einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692) in 536 g entionisiertem
15 Wasser. Man löst die Stärke durch Erwärmen auf 85 °C und gibt hintereinander 20,0 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 4,0 g 35 %iges wäßrige Wasserstoffperoxid zu. Nach 15 Minuten ist der Stärkeabbau beendet. Man beginnt nun bei 85°C mit dem getrennten Zulauf der Monomere und des Initiators innerhalb von 90 min.

20

Lösung 1: 86,6 g Styrol, 43,3 g n-Butylacrylat, 43,3 g t-Butylacrylat

Lösung 2: 6,0 g Kaliumperoxodisulfat in 127 g Wasser

- 25 10 min nach Beendigung der Dosierung werden noch 0,7 g tert-Butylhydroperoxid zur Nachaktivierung zugesetzt und 60 min nachgerührt.

Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein 100µ-Tuch filtriert und mit Natronlauge (20 %ig) auf pH 6 gestellt.

- Man erhält eine stabile Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,7 % und
30 einem Trübungswert bei 2,5 %iger Verdünnung (660 nm, 1 cm Küvette) von $E = 1,65$ (1:10 verdünnt, 660 nm).

Die Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 104 nm.

In Vergleich mit Beispiel 2 weist diese Dispersion eine deutlich größere Teilchengröße auf und fällt in der Leimungswirkung ab, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

5

Vergleichsbeispiel 2 (nicht erfindungsgemäß): t-Butylhydroperoxid als Starter

Vergleichsbeispiel 2 wird wiederholt, wobei man die folgenden Dosierlösungen einsetzt:

10

Lösung 1: 86,6 g Styrol, 43,3 g n-Butylacrylat, 43,3 g t-Butylacrylat

Lösung 2: 10,1 g t-Butylhydroperoxid in 127 g Wasser

15

Man erhält eine stabile Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,3 % und einem Trübungswert bei 2,5 %iger Verdünnung von $E = 2,8$ (660 nm, 1 cm Küvette). Die Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 112 nm.

20

Auch diese Dispersion ist wesentlich grobteiliger als Beispiel 2 und fällt in der Leimungswirkung deutlich ab.

Vergleichsbeispiel 3 (nicht erfindungsgemäß):

Beispiel 1 der japanischen Anmeldung JP 58/115196 wird wie folgt nachgestellt:

25

In einem 2 l-Planschliffkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Mantelheizung dispergiert man unter Stickstoff 48 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa. Avebe) in 1024 g entionisiertem Wasser und löst durch Erwärmen auf 90°C.

30

Nach 15 min bei 90°C kühlt man auf 30°C ab und gibt nacheinander unter Rühren 148,5 g Styrol sowie 111,4 g n-Butylacrylat zu.

5 Nach 10 min gibt man eine Lösung von 2,56 g Kaliumperoxodisulfat in 128 g Wasser zu, erwärmt auf 80°C und rührt 3 Stunden bei dieser Temperatur. Anschließend rührt man weitere 3 Stunden bei 90°C und kühlt dann auf Raumtemperatur ab.

Man filtriert über ein 100 µm Filtertuch und erhält eine grobteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20,8 %.

10

Trübungswert $E = 0,60$ (1:100 verdünnt, 660 nm). Die mittlere Teilchengröße, gemessen durch Laserkorrelationsspektroskopie, beträgt 148 nm.

15 Wie Tabelle 1 zeigt, besitzt die Dispersion nur eine unzureichende Leimungswirkung.

Tabelle 1: Ergebnisse der Leimungsprüfung

Papier 1 Streichrohpapier, ca. 80 g/m², Absorption 72%
 Papier 2 ungelimates gefülltes Papier, ca. 80 g/m²,
 Absorption 80%

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Vergleich 1	Vergleich 2	Vergleich 3
Feststoffgehalt	%	25,0	24,9	24,9	24,9	24,9	24,8	25,4	24,3	20,8
Einsatz, fest	%	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Hercules Sizing										
Papier 1	sec	85	140	169	93	176	65	135	52	90
Papier 2	sec	40	145	248	35	95	35	110	23	75
Cobb-Test										
Papier 1	g/m ²	27,3	24,6	26,0	24,7	30	25,3	25,8	32	26,4
Papier 2	g/m ²	33,5	22,2	22,3	20,4	35	24,3	33	38	26,1
Extinction 660 nm	l:10	0,63	0,38	0,33	0,69	0,93	0,97	0,715	0,97	0,97
	verd									
Teilchengröße	nm	74,5	62,0	78,6	74,7	65,8	81	104	112	148

Tabelle 2: Ergebnisse der Leimungsprüfung

Papier 1 Streichrohpapier, ca. 80
g/m², Absorption 72%

Papier 3 ungeleimtes clay- und kreidehaltiges
Papier, ca. 80 g/m², Absorption 70%

		Beispiel 8		Beispiel 9		Beispiel 10	
Feststoffgehalt	%	24,6		25,0		19,8	
Einsatz, fest	%	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3
Hercules Sizing Test							
Papier 1	sec	88	157	46	104	71	133
Papier 3	sec	-	-	139	147	124	152
Cobb-Test							
Papier 1	g/m ²	33	25,6	44	25,0	31	24,3
Papier 3	g/m ²	-	-	26,0	24,9	23,4	21,6
Extinction 660 nm	auf 2,5% verdünnt	0,81		0,88		0,90	

Patentansprüche

1. Wäßrige Polymerdispersion erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsions-
copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart
5 von Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß man
- als ethylenisch ungesättigte Monomere
- (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Sty-
10 rols,
- (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäure-C₁-C₄-alkyl-
esters,
- 15 (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymeri-
sierbaren Monomeren,
- als Stärke (d) 10 bis 40 Gew.-% abgebaute Stärke mit einem Molgewicht M_n
= 500 bis 10000, wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) 100 % beträgt, und
20 als Radikalstarter für die radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation ein
pfropfaktives, wasserlösliches Redoxsystem einsetzt.
2. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als Monomere (b) eine Mischung aus mindestens zwei isomeren Butylacry-
25 laten eingesetzt wird.
3. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-
net, daß als Monomere (b) eine Mischung aus n-Butylacrylat und tert.-Butyl-
acrylat eingesetzt wird.

4. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als Monomere (b) eine Mischung aus n-Butylacrylat und Methylmethacrylat
eingesetzt wird.
- 5 5. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als Stärke (d) eine kationische Stärke mit einem Substitutionsgrad $DS = 0,01-0,2$
eingesetzt wird.
- 10 6. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als pfropfaktives, wasserlösliches Redoxsystem eine Kombination aus
Wasserstoffperoxid und mindestens einem Schwermetallsalz aus der Reihe
der Cer-, Mangan- und Eisen(II)salze eingesetzt wird.
- 15 7. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
sie einen Feststoffgehalt von 10 bis 40 % aufweist.
- 20 8. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
sie in 2,5 %iger wäßriger Lösung eine Extinktion, gemessen in einer 1 cm
Küvette bei 660 nm, zwischen 0,25 und 1,2 aufweist.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Polymerdispersion gemäß
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - (a) 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Sty-
rols,
 - (b) 60 bis 30 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäure- C_1-C_4 -alkyl-
esters,
 - 30 (c) 0 bis 10 Gew.-% an anderen ethylenisch ungesättigten copolymeri-
sierbaren Monomeren und

- (d) 10 bis 40 Gew.-% abgebaute Stärke mit einem mittleren Molgewicht M_n von 500 bis 10 000

5 in Gegenwart eines pfropfaktiven, wasserlöslichen Redoxsystems polymerisiert werden, wobei die Summe von (a) + (b) + (c) + (d) 100 % beträgt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß nach Beendigung der Polymerisation eine Nachaktivierung mittels eines öllöslichen, in Wasser
10 schwerlöslichen organischen Peroxids erfolgt.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Nachaktivierung einen Komplexbildner für Eisen in Konzentrationen von 1 bis 5 mol pro mol Eisensalz zusetzt.

15 12. Verwendung einer wäßrigen Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 als Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F2/24 D21H17/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 466 064 A (J. FERGUSON & SONS LTD.) 2 March 1977	
A	GB 932 389 A (VINYL PRODUCTS LTD.) 24 July 1963	
A	EP 0 276 770 A (BASF) 3 August 1988 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 July 1999

Date of mailing of the international search report

14/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1466064	A	02-03-1977	NONE
GB 932389	A	NONE	
EP 276770	A	03-08-1988	DE 3702712 A 11-08-1988
		AT 66263 T 15-08-1991	
		AU 591375 B 30-11-1989	
		AU 1110588 A 04-08-1988	
		CA 1303765 A 16-06-1992	
		DE 3864152 A 19-09-1991	
		DK 44588 A 31-07-1988	
		ES 2023442 T 16-01-1992	
		FI 880037 A,B, 31-07-1988	
		JP 2518884 B 31-07-1996	
		JP 63203895 A 23-08-1988	
		KR 9514937 B 18-12-1995	
		US 4835212 A 30-05-1989	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00804

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F2/24 D21H17/37

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 466 064 A (J. FERGUSON & SONS LTD.) 2. März 1977 ----	
A	GB 932 389 A (VINYL PRODUCTS LTD.) 24. Juli 1963 ----	
A	EP 0 276 770 A (BASF) 3. August 1988 in der Anmeldung erwähnt -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00804

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1466064	A	02-03-1977	KEINE	
GB 932389	A		KEINE	
EP 276770	A	03-08-1988	DE 3702712 A	11-08-1988
			AT 66263 T	15-08-1991
			AU 591375 B	30-11-1989
			AU 1110588 A	04-08-1988
			CA 1303765 A	16-06-1992
			DE 3864152 A	19-09-1991
			DK 44588 A	31-07-1988
			ES 2023442 T	16-01-1992
			FI 880037 A, B,	31-07-1988
			JP 2518884 B	31-07-1996
			JP 63203895 A	23-08-1988
			KR 9514937 B	18-12-1995
			US 4835212 A	30-05-1989